

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ ПРОБЛЕМИ ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНИХ НАУК

УДК 543.429.22; 544.022.342

В.Я. Братусь, Р.С. Мельник, І.М. Макеєва,
В.М. Родіонов

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННО-ГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ КАРБІДУ КРЕМНІЮ, ОПРОМІНЕНОГО ВЕЛИКИМИ ДОЗАМИ НЕЙТРОНІВ

Вступ

Карбід кремнію має високу електричну і механічну міцність, а також температурну, хімічну та радіаційну стійкість і є одним із найбільш перспективних широкозонних напівпровідників, який привертає увагу технологів та дослідників ще з 60-х років минулого сторіччя [1]. У зв'язку з унікальним набором властивостей SiC розглядається як матеріал для виготовлення приладів, які спроможні працювати в екстремальних умовах — при високих температурах (до 900 °C) та підвищеному рівні радіації, а також у хімічно активних середовищах. Такі прилади необхідні в різних галузях науки і техніки при розв'язанні задач, пов'язаних з космічними дослідженнями, врахуванням і контролем ядерних матеріалів та відпрацьованого ядерного палива, з реєстрацією тритію, нейтронів, ядерних частинок та іонів високої енергії тощо. Їх розробці значною мірою сприяє прогрес останніх років у вирощуванні об'ємних кристалів та епітаксійних плівок SiC [2].

Широкий спектр застосування приладів на основі SiC потребує детального вивчення впливу різних типів опромінення на процеси радіаційного дефектоутворення з метою моделювання та оцінок поведінки матеріалу в екстремальних умовах. Додатковим чинником у проведенні таких досліджень є використання для легування SiC методів іонної імплантації і нейтронної трансмутації. Застосування іонної імплантації пов'язано з тим, що дифузія легуючих домішок у SiC є дуже обмеженою, аж до температури сублімації матеріалу [3]. Крім того, використання високотемпературних методів спричиняє забруднення кристалів і деградацію їх властивостей. У методі трансмутаційного легування використовується ядерна реакція, при якій ізотопи ^{30}Si в результаті захоплення теплових нейтронів перетворюються на атоми фосфору ^{31}P , що є дрібними донорами в SiC. В обох процесах утворюється велика кількість

точкових дефектів та їх комплексів, які, як відомо, надто зменшують електропровідність.

Точкові дефекти, такі, як вакансії, міжвузловинні атоми і атоми невідповідності (анти-сайти), а також їх комплекси створюють глибокі рівні в забороненій зоні і можуть перебувати в різних зарядових станах, визначаючи електричні та оптичні властивості матеріалу. За останні десять років спостерігається великий прогрес у визначенні мікроструктури точкових дефектів та деяких їх асоціатів у SiC [4], що пов'язано в основному з використанням магніторезонансних методів дослідження, таких, як електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) і оптично детектований магнітний резонанс, а також теоретичних розрахунків параметрів дефектів з перших принципів із запровадженням теорії функціонала густини (див., наприклад, [5]). Їх застосування значно розширило інформацію про природу радіаційних дефектів і характер перетворень у дефектній підсистемі SiC під час відпаду. Проте багато питань, які стосуються однозначної ідентифікації складних дефектів, залишаються ще дискусійними й на сьогодні.

Щодо опромінених нейтронами кристалів SiC, то дослідження електричними і оптичними методами з ЕПР включно проводилися на них розрізнено [6–8] і не мали комплексного характеру, а характеристики дефектів із спіном S , який дорівнював $1/2$, 1 і $3/2$, вивчалися окремо на різних зразках. До теперішнього часу не повідомлялося про якісні і кількісні зміни в дефектній підсистемі залежно від дози опромінення нейтронами.

Постановка задач

Метою даного дослідження було ретельне вивчення спектрів ЕПР кристалів гексагональної 6H-SiC і кубічної 3C-SiC модифікацій карбиду кремнію n -типу провідності, дослідження якісних і кількісних змін у спектрах залежно від дози нейтронного опромінення та визначення структури і природи парамагнітних дефектів, що з'явилися при опроміненні швидкими нейтронами великих доз.

Методика експерименту

При проведенні експерименту використовувалися кристали 6H-SiC, вирощені методом Лелі і мали n -тип провідності з концентрацією некомпенсованих донорів азоту $(N_D - N_A) \approx$

$\approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, та кристали кубічної модифікації 3C-SiC, що вирощувались термічним розкладанням метилтрихлорсилану в атмосфері водню. Концентрація некомпенсованих донорів азоту становила у них $(N_D - N_A) \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Опромінення кристалів середнього розміру $0,5 \times 3 \times 6 \text{ мм}^3$ швидкими нейтронами проводилося при кімнатній температурі. Враховуючи високу проникність карбіду кремнію для нейтронів [9], розподіл дефектів у зразках можна вважати однорідним і рівномірним.

Спектри ЕПР вимірювалися в X-діапазоні (мікрохвильова частота $\nu \approx 9,4 \text{ ГГц}$) з модуляцією магнітного поля на частоті 100 кГц при кімнатній температурі та при 77 і $4,2 \text{ К}$. Для порівняння параметрів різних зразків і кількісних оцінок значень g -фактора та концентрації дефектів у мікрохвильовому резонаторі разом із досліджуваним розміщувався еталонний зразок $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ з відомою кількістю спінів. Кількість дефектів визначалась порівнянням подвійних інтегралів перших похідних сигналів поглинання дослідженого та еталонного зразків. Абсолютна похибка визначення кількості дефектів таким способом становить $\pm 40 \%$, водночас відносна похибка при порівнянні різних зразків не перевищувала $\pm 15 \%$.

Результати і їх обговорення

Вихідні кристали 6H-SiC світло-зеленого кольору та жовті 3C-SiC після нейтронного опромінення ставали темними і непрозорими. На відміну від вихідних кристалів SiC висока добротність навантаженого резонатора спектрометра ЕПР при кімнатній температурі свідчить про відсутність носіїв заряду в опроміненіх зразках. У них також не реєструється сигнал ЕПР від домішки азоту при низьких температурах, чим пояснюється повна компенсація донорів глибокими рівнями радіаційного походження. В умовах термічної рівноваги при 300 К для зразків 6H-SiC< n > спостерігались три основні спектри ЕПР.

Найбільшу інтенсивність має ізотропний спектр із g -фактором $g = 2,0028 \pm 0,0002$, форма якого істотно змінюється із збільшенням дози опромінення (рис. 1).

Спектр ЕПР зразка з найменшою дозою опромінення складається з центральної лінії завширшки $0,05 \text{ мТ}$ і двох пар ліній надтонкої структури. Перший дублет з розщепленням $0,292 \text{ мТ}$ добре видно на спектрах 1 і 2 рис. 1, другий дублет із вдвічі більшим розщепленням

можна легко зареєструвати при збільшенні підсилення. Порівняно з опроміненіми електронами [10] або протонами [11] зразками 6H-SiC лінії компонентів спектра є вдвічі ширшими. Інші параметри добре збігаються з відомими для від'ємно зарядженої вакансії кремнію V_{Si}^- [10–12]. Як було доведено у вимірюваннях подвійного електронно-ядерного резонансу (ПЕЯР) [12] та в подальших дослідженнях [4], для цього дефекту в усіх політипах SiC зберігається симетрія T_d із високоспіновим ($S = 3/2$) основним станом. Через додаткове розширення нам не вдалося у 6H-SiC< n > зареєструвати лінії надтонкої взаємодії з ізотопами ^{13}C (ядерний спин $I = 1/2$, поширеність $\eta = 1,1 \%$) першої сфери центра V_{Si}^- , що складається з чотирьох атомів вуглецю. Спостережені два надтонких дублети відповідають взаємодії відповідно з одним та двома ізотопами ^{29}Si ($I = 1/2$, $\eta = 4,7 \%$) другої сфери оточення V_{Si}^- , яка складається з 12 еквівалентних атомів кремнію.

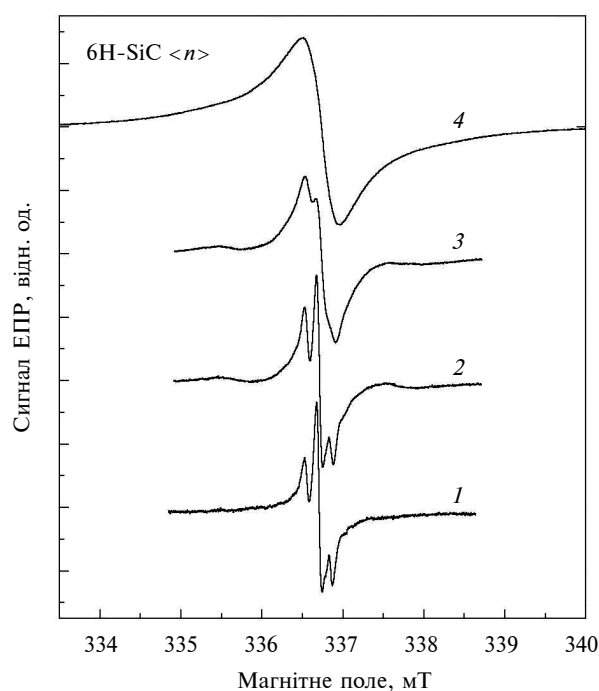


Рис. 1. Центральна частина спектрів ЕПР зразків 6H-SiC< n >, опроміненіх дозами: 1 – $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; 2 – $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$; 4 – $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Температура реєстрації – 300 К , мікрохвильова частота $\nu = 9,438 \text{ ГГц}$. Амплітуди наведених спектрів нормовані для порівняння їх форми

З рис. 1 видно, що збільшення дози опромінення нейтронами від $2 \cdot 10^{18}$ до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ве-

де до поступового розширення як центральної лінії, так і надтонких компонентів спектра ЕПР, і надтонка структура повністю зникає при максимальній дозі. Як відомо, для низьких концентрацій парамагнітних дефектів ширина і форма ліній ЕПР визначаються надтонкою взаємодією з магнітними ізотопами лігандів, а також із збільшенням концентрації дефектів може відбуватися розширення ліній ЕПР за рахунок диполь-дипольної взаємодії та їх звуження внаслідок обмінної взаємодії [13]. У випадку дефектів радіаційного походження слід також враховувати можливе розупорядковування в околі дефектів, яке зумовлюється великими дозами опромінення.

Визначена з ЕПР концентрація вакансій кремнію V_{Si}^- становить для доз опромінення нейтронами $2 \cdot 10^{18}$, $5 \cdot 10^{18}$, $1 \cdot 10^{19}$ і $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ відповідно $2 \cdot 10^{18}$, $6,3 \cdot 10^{18}$, $1,6 \cdot 10^{19}$ і $8,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким чином, у наведеному діапазоні доз темп генерації для домінуючого дефекту V_{Si}^- становить близько $1,3 \text{ см}^{-1}$. Ця величина є майже на порядок меншою за відповідне значення для випадку опромінення протонами [11]. Варто зауважити, що значне розширення лінії ЕПР приблизно в тому ж діапазоні об'ємних концентрацій спостерігалось нами раніше для дефектів, генерованих іонною імплантацією в 6H-SiC [14].

Збільшення чутливості реєстрації дає змогу спостерігати для деяких зразків у більш широкому діапазоні магнітних полів спектри ЕПР інших дефектів у 6H-SiC<n> (рис. 2), кількість яких зростає з дозою опромінення майже лінійно.

Наведені спектри позначені згідно з статтею [15], в якій вони спостерігалися вперше. Дублети $P3$ і $P5$ (рис. 2, а) мають у двадцять разів меншу інтегральну інтенсивність за спектр V_{Si}^- , а інтенсивність спектрів $P6$, $P7$ і PX (рис. 2, б) була ще вдвічі меншою. Значне розширення ліній ЕПР у зразку з максимальною дозою опромінення ускладнює реєстрацію спектрів $P6$, $P7$ і PX та унеможливорює її для спектрів $P3$ та $P5$.

Щодо ідентифікації центрів $P3$ і $P5$, то на сьогодні існують певні протиріччя. Спочатку їх було віднесено до пар розділених від'ємно заряджених вакансій V_{Si}^- та V_C^- із спіном $S = 1$ [15], а потім приписано до нейтральної ізольованої вакансії кремнію V_{Si}^0 із спіном $S = 1$ відповідно у квазікубічних та гексагональному положеннях ґратки 6H-SiC [11]. Натомість, недавнє дослідження в політіпі 4H-SiC, пов'язаного з вакансією кремнію дефекту T_{V2a} , який є аналогом центра $P3$ у 6H-SiC, із застосуванням техніки імпульсного ПЕЯР показало [16], що він відповідає спіну $S = 3/2$ та зарядовому стану (-1) . Поява невеликого тонкого розщеплення у центра T_{V2a} пов'язується з малим відхиленням оточення цього дефекту від симетрії T_d . Отже, хоч про вимірювання імпульсного ПЕЯР на центрах $P3$ і $P5$ поки що не повідомлялось, але вони з великою ймовірністю належать до дефектів V_{Si}^- у квазікубічних та гексагональному положеннях ґратки 6H-SiC з невеликим викривленням найближчого тетраедричного оточення до симетрії C_{3v} .

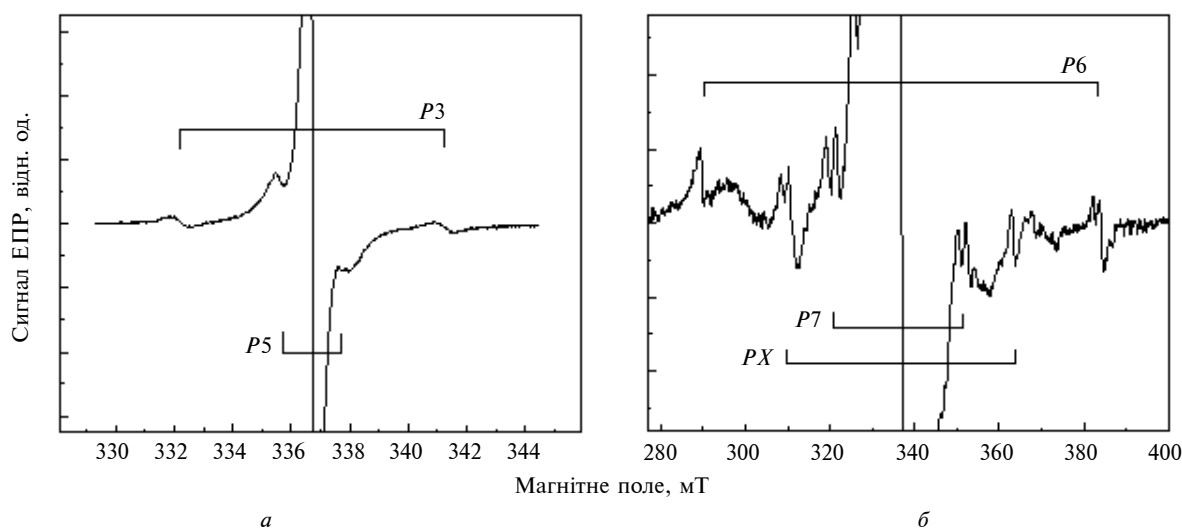


Рис. 2. Спектри ЕПР кристалів 6H-SiC<n>, опромінені дозою нейтронів $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, для напрямку магнітного поля $B \parallel c$, $T = 300 \text{ K}$, $\nu = 9,443 \text{ ГГц}$

Ідентифікації центрів $P6$ і $P7$ за останні роки було присвячено кілька досліджень (див. статтю [4] та посилання в ній на літературу). Поєднання великого набору експериментальних даних і розрахунків надтонких параметрів із перших принципів дало змогу зробити однозначний висновок, що вони походять від основного стану нейтральної дивакансії $[V_{Si}V_C]^0$, тобто найближчої пари кремнієвої та вуглецевої вакансій, у можливих конфігураціях квазікубічних і гексагональної позицій ґратки 6H-SiC. Щодо спектра PX , то, наскільки нам відомо, у літературі немає повідомлень про його спостереження, тому з'ясування природи відповідного дефекту потребує окремого дослідження.

Подібно до зразків 6H-SiC< n >, в опроміненіх дозою нейтронів $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ кристалах 3C-SiC домінуючим є спектр ЕПР V_{Si}^- , який у літературі позначається як $T1$ [17]. Крім того, реєструється спектр, який у площині $(0\bar{1}1)$ кристала складається з трьох дублетів, інтенсивності яких співвідносяться як 1:2:1. Кутову залежність цього спектра, позначеного нами Ку5, наведено на рис. 3. Положення ліній ЕПР описується виразом $B = (g\mu_B)^{-1}[h\nu \pm 0,5D(3\cos\theta - 1)]$, в якому B – резонансне магнітне поле; μ_B – магнетон Бора; $h\nu$ – енергія мікрохвильового

поля; D – параметр розщеплення в нульовому полі; θ – кут між напрямком магнітного поля і основною віссю тензора D [13]. З кутової залежності випливає, що спектр Ку5 належить дефекту із спіном $S = 1$. Цей спектр реєструється без додаткового оптичного підсвічування в усьому діапазоні 4,2–295 К з практично незмінними параметрами, що підтверджується триплетним основним станом центра Ку5.

Параметрами спінового гамільтоніана цього дефекту є ізотропний g -фактор ($g = 2,004$) і аксіально симетричний відносно осей $\langle 111 \rangle$ кристала тензор D . Зазначимо, що значення параметра $D = 443 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ практично збігається з величинами, визначеними для квазікубічних позицій дивакансій у кристалах 6H-SiC і 4H-SiC [4].

Кутову залежність надтонкої структури для центра Ку5 не вдається проаналізувати через значну ширину ліній ЕПР, яка становить 0,67 мТ. Втрое вужчі лінії, які належать до заборонених переходів із правилами відбору $\Delta M_S = 2$, спостерігаються в діапазоні половинних магнітних полів. У цьому діапазоні зареєстровано надтонке розщеплення для деяких кристалічних напрямків. У зв'язку з його величиною, симетрією та близькими значеннями з параметрами спінового гамільтоніана в кристалах 6H-SiC і 4H-SiC [4], центр Ку5 може бути попередньо віднесений до нейтральної дивакансії в кубічному SiC.

Висновки

Дослідження методом ЕПР опроміненіх швидкими нейтронами в інтервалі доз $2 \cdot 10^{18}$ – $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ кристалів 6H-SiC n -типу засвідчує, що основним типом утворених парамагнітних дефектів є від'ємно заряджена моновакансія кремнію V_{Si}^- . У наведеному діапазоні доз виявлено зміни інтенсивності і форми спектрів ЕПР та визначено темп генерації для цього дефекту, що становить близько $1,3 \text{ см}^{-1}$. В опроміненіх дозою нейтронів $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ кристалах

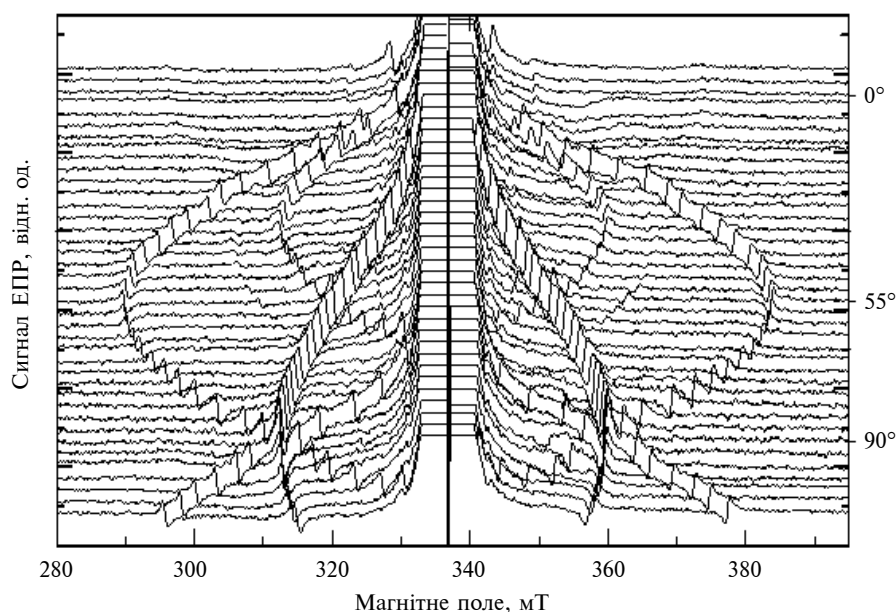


Рис. 3. Кутова залежність спектра Ку5 при обертанні магнітного поля з кроком 3° у площині $(1\bar{1}0)$ кристала 3C-SiC< n >, $T = 300 \text{ K}$, $\nu = 9,439 \text{ ГГц}$. Куту 0° відповідає напрямок $[001]$, куту 55° – $[111]$, куту 90° – $[110]$. Для кращого сприйняття залежності фаза сигналів ЕПР від 337 мТ штучно обернена на 180°

кубічного SiC, крім інтенсивного сигналу від V_{Si}^- , зареєстровано новий спектр ЕПР дефекту Ky5. Ідентичність параметрів спінового гамільтоніана для Ky5 та дивакансій у кристалах 6H-SiC і 4H-SiC дозволяє попередньо припи-

сати центр Ky5 дефекту $[V_{Si}V_C]^0$ в кубічному SiC.

Надзвичайно цікавим у подальшому видається з'ясування характеристик його відпаду та перетворень.

В.Я. Братусь, Р.С. Мельник, И.Н. Макеева,
В.М. Родионов

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА КАРБИДА КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННОГО БОЛЬШИМИ ДОЗАМИ НЕЙТРОНОВ

Представлены результаты исследования методом ЭПР кристаллов гексагональной 6H-SiC и кубической 3C-SiC модификаций карбида кремния *n*-типа, облученных быстрыми нейтронами в интервале доз $2 \cdot 10^{18}$ – $5 \cdot 10^{19}$ см⁻². Выяснено, что основным типом образующихся парамагнитных дефектов является отрицательно заряженная моновакансия кремния V_{Si}^- . Для приведенного интервала доз облучения обнаружено изменения интенсивности и формы спектров ЭПР и установлено, что темп генерации этого дефекта составляет около 1,3 см⁻¹. В облученных дозой нейтронов $1 \cdot 10^{19}$ см⁻² кристаллах кубического SiC, кроме интенсивного сигнала от V_{Si}^- , зарегистрирован новый спектр ЭПР от дефекта, названного Ky5. Идентичность параметров спинового гамильтониана для Ky5 и дивакансий в кристаллах 6H-SiC и 4H-SiC позволяет приписать центр Ky5 дивакансии $[V_{Si}V_C]^0$ в кубическом SiC.

V.Ya. Bratus', R.S. Melnik, I.N. Makeeva,
V.N. Rodionov

AN EPR STUDY OF SILICON CARBIDE IRRADIATED WITH HIGH DOSE NEUTRONS

The present paper demonstrates the results of an EPR study of *n*-type hexagonal 6H- and cubic 3C-SiC crystals irradiated with fast neutrons in a dose range of $2 \cdot 10^{18}$ – $5 \cdot 10^{19}$ cm⁻². We reveal that the negatively charged silicon monovacancy V_{Si}^- is a dominant paramagnetic defect. We also observe some changes of intensity and line shape for its EPR spectrum in the dose range and uncover that the introduction rate of this defect is about 1,3 cm⁻¹. Crucially, we identify a novel EPR spectrum of a defect labeled Ky5 in the cubic SiC crystals irradiated with $1 \cdot 10^{19}$ cm⁻² neutrons, except for the intense signal from V_{Si}^- . The spin-Hamiltonian parameters identity for Ky5 and divacancies in the 6H-SiC and 4H-SiC crystals makes it possible to attribute the Ky5 center to the divacancy $[V_{Si}V_C]^0$ in the cubic SiC.

1. *Silicon carbide – a high temperature semiconductor* / J.R. O'Connor, J. Smiltenis (Eds). – London: Pergamon Press, 1960. – 462 p.
2. *Choyke W.J., Matsunami H., Pensl G.* Silicon carbide: recent major advances. – Berlin: Springer, 2003. – 900 p.
3. *Мохов Е.Н., Водаков Ю.А., Ломакина Г.А. и др.* Диффузия бора в карбиде кремния // ФТП. – 1972. – 6, № 3. – С. 482–486.
4. *Isoya J., Umeda T., Mizuochi N. et al.* EPR identification of intrinsic defects in SiC // Physica Status Solidi B. – 2008. – 245, N 7. – P. 1298–1314.
5. *Bratus V.Ya., Petrenko T.T., Okulov S.M., Petrenko T.L.* Positively charged carbon vacancy in three inequivalent lattice sites of 6H-SiC: combined EPR and density functional theory study // Physical Review B. – 2005. – 71, N 12. – P. 125202.
6. *Павлов Н.М., Иглицын М.И., Косаганова М.Г., Соломатин В.Н.* Центры со спином 1 в карбиде кремния, облученном нейтронами и α -частицами // Физика и техника полупроводников. – 1975. – 9, № 7. – С. 1279–1285.
7. *Nagesh V., Farmer J.W., Davis R.F., Kong H.S.* Defects in neutron irradiated SiC // Applied Physics Letters. – 1987. – 50, N 17. – P. 1138–1140.
8. *Orlinski S.B., Schmidt J., Mokhov E.N., Baranov P.G.* Silicon and carbon vacancies in neutron-irradiated SiC: A high-field electron paramagnetic resonance study // Physical Review B. – 2003. – 67, N 12. – P. 125207.

9. *Maekawa F., Ochiai K., Shibata K. et al.* Benchmark experiment on silicon carbide with D–T neutrons and validation of nuclear data libraries // *Fusion Engineering and Design*. – 2001. – **58-59**. – P. 595–600.
10. *Mizuochi N., Yamasaki S., Takizava H. et al.* EPR studies of the isolated negatively charged silicon vacancies in *n*-type 4H- and 6H-SiC: Identification of C_{3v} symmetry and silicon sites // *Physical Review B*. – 2003. – **68**, N 16. – P. 165206.
11. *Von Bardeleben J.H., Cantin J.L., Vickridge I., Battistig G.* Proton-implantation-induced defects in *n*-type 6H- and 4H-SiC: An electron paramagnetic resonance study // *Ibid.* – 2000. – **62**, N 15. – P. 10126–10134.
12. *Wimbauer T., Meyer B.K., Hofstaetter A. et al.* Negatively charged Si vacancy in 4H-SiC: A comparison between theory and experiment // *Ibid.* – 1997. – **56**, N 12. – P. 7384–7388.
13. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. – М.: Мир, 1972. – 652 с.
14. *Bratus V.Ya., Petrenko T.T., von Bardeleben J.H. et al.* Vacancy-related defects in ion-beam and electron irradiated 6H-SiC // *Applied Surface Science*. – 2001. – **184**, N 1. – P. 229–236.
15. *Вайнер В.С., Ильин В.А.* ЭПР обменно связанных пар вакансий в гексагональном карбиде кремния // *Физика твердого тела*. – 1981. – **23**, № 12. – С. 3659–3671.
16. *Mizuochi N., Yamasaki S., Takizava H. et al.* Spin multiplicity and charge state of a silicon vacancy in 4H-SiC determined by pulsed ENDOR // *Physical Review B*. – 2005. – **72**, N 23. – P. 235208.
17. *Itoh H., Kawasuso A., Ohshima T. et al.* Intrinsic defects in cubic silicon carbide // *Physica Status Solidi A*. – 1997. – **162**, N 1. – P. 173–198.

Рекомендована Радою
фізико-математичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
16 червня 2009 року